

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 960 908 A1

FB

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.12.1999 Patentblatt 1999/48

(51) Int. Cl.⁶: C08L 23/08, C10L 1/18

(21) Anmeldenummer: 99109843.5

(22) Anmeldetag: 19.05.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 27.05.1998 DE 19823565

(71) Anmelder: Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Krull, Matthias Dr.
46147 Oberhausen (DE)
- Reimann, Werner Dr.
65929 Frankfurt (DE)
- Kupetz, Markus
46539 Dinslaken (DE)

(54) Mischungen von Copolymeren mit verbesserter Schmierwirkung

(57) Gegenstand der Erfindung sind Mischungen,
enthaltend

A) 10 bis 90 Gew.-% wenigstens eines Copolymers,
enthaltend Struktureinheiten, die sich aus Ethylen
ableiten und Struktureinheiten, die sich aus olefi-
nisch ungesättigten, hydroxylgruppenhaltigen Ver-
bindungen ableiten, und

B) 90 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Copolymers,
enthaltend Struktureinheiten, die sich aus Ethylen
ableiten und Struktureinheiten, die sich aus Vinyle-
ster, olefinisch ungesättigtem Ether oder Acrylsäu-
reester ableiten.

EP 0 960 908 A1

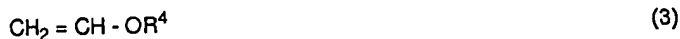
worin R^1 C_1 - C_{30} -Hydroxyalkyl, vorzugsweise C_1 - C_{16} -Hydroxyalkyl, speziell C_2 - C_{12} -Hydroxyalkyl oder C_6 - C_{30} -Hydroxyaryl bedeutet. Geeignete Vinylester umfassen 2-Hydroxyethylvinylester, α -Hydroxypropylvinylester, 3-Hydroxypropylvinylester und 4-Hydroxybutylvinylester.

[0016] Bei den Acrylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 2



worin R^2 Wasserstoff oder Methyl und R^3 C_1 - C_{30} -Hydroxyalkyl, vorzugsweise C_1 - C_{16} -Hydroxyalkyl, speziell C_2 - C_{12} -Hydroxyalkyl bedeutet. Geeignete Acrylester umfassen Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, Hydroxyisopropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, Diethylenglykolmonoacrylat und Glycerinmonoacrylat sowie die entsprechenden Ester der Methacrylsäure.

[0017] Bei den Alkylvinylethern handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel 3



worin R^4 C_1 - C_{30} -Hydroxyalkyl, vorzugsweise C_1 - C_{16} -Hydroxyalkyl, speziell C_2 - C_{12} -Hydroxyalkyl bedeutet. Geeignete Alkylvinylether umfassen 2-Hydroxyethylvinylether, Hydroxypropylvinylether, Hexandiolmonovinylether, 4-(Hydroxybutyl)vinylether, Diethylenglykolmonovinylether und Cyclohexandimethanolmonovinylether.

[0018] Bei den Alkenen handelt es sich vorzugsweise um einfach ungesättigte Hydroxykohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und speziell 5 bis 12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkene umfassen Dimethylvinylcarbinol (= 2-Methyl-3-buten-2-ol), Allyloxypropandiol, 2-Buten-1,4-diol, 1-Buten-3-ol, 3-Buten-1-ol, 2-Buten-1-ol, 1-Penten-3-ol, 1-Penten-4-ol, 2-Methyl-3-buten-1-ol, 1-Hexen-3-ol, 5-Hexen-1-ol und 7-Octen-1,2-diol.

[0019] Der molare Anteil an hydroxyfunktionalisierten Comonomeren am Copolymeren A) beträgt vorzugsweise 0,5 bis 15 %, insbesondere 1 bis 12 %, speziell 1 bis 8 %. Die OH-Zahl der Copolymeren beträgt vorzugsweise zwischen 1 und 500, insbesondere zwischen 5 und 300 und speziell zwischen 10 und 200 mg KOH/g Polymer.

[0020] Die Copolymere A) enthalten neben Ethylen mindestens ein Comonomeres mit Hydroxylgruppen. Sie können noch weitere, beispielsweise ein, zwei oder drei weitere olefinisch ungesättigte Comonomere enthalten. Solche olefinisch ungesättigten Comonomere sind beispielsweise Vinylester, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylester, Methacrylester, Vinylether oder Olefine. Besonders bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylester von Neocarbonsäuren (Versätsäuren= mit 8, 9, 10, 11 oder 12 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Acryl- und Methacrylester sind solche mit Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere von Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugte Olefine sind solche mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, speziell Propen, Isobutyl, Diisobutyl, Norbornen, 4-Methylpenten-1 und Hexen. Besonders bevorzugt sind Terpolymere aus Ethylen, einem hydroxyfunktionalisierten Comonomer und entweder Vinylacetat oder einem Vinylester einer Neocarbonsäure mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen. Enthalten die Copolymeren ein weiteres Comonomer, so beträgt dessen molarer Anteil vorzugsweise bis zu 15 %, insbesondere bis zu 12 %.

[0021] Bei den olefinisch ungesättigten Verbindungen, von denen sich die nichtethylenischen Struktureinheiten der weiteren Comonomere in Komponente B) ableiten, handelt es sich vorzugsweise um Vinylester, Acrylester, Methacrylester und/oder Alkylvinylether.

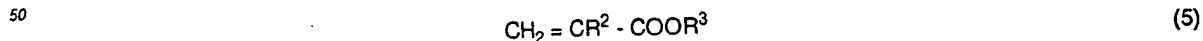
[0022] Bei den Vinylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 4



worin R^1 C_1 - C_{30} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_{16} -Alkyl, speziell C_1 - C_{12} -Alkyl bedeutet.

[0023] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R^1 für einen Neoalkylrest mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 8, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen. Geeignete Vinylester umfassen Vinylacetat, Vinylpropionat, 2-Ethylhexylvinylester, Vinylaurat, Neononan-, Neodecan- und Neoundecansäurevinylester.

[0024] Bei den Acrylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 5



worin R^2 Wasserstoff oder Methyl und R^3 C_1 - C_{30} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_{16} -Alkyl, speziell C_1 - C_{12} -Alkyl bedeutet. Geeignete Acrylester umfassen Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, sowie die entsprechenden Ester der Methacrylsäure.

[0025] Bei den Alkylvinylethern handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel 6



toren diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol können im Reaktionsgemisch enthalten sein, wenngleich sich die lösungsmittelfreie Arbeitsweise besonders bewährt hat. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Comonomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Hierbei können die Comonomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-B-0 271 738).

[0034] Zur Verwendung als Komponente A) sind ebenfalls Copolymere, enthaltend Struktureinheiten, die sich aus Ethylen und Vinylalkohol ableiten, geeignet. Copolymere dieser Art können hergestellt werden, indem man ein Copolymer, enthaltend Struktureinheiten, die sich von Ethylen und Vinylestern wie z.B. Vinylacetat ableiten, teilweise oder vollständig hydrolysiert.

[0035] Desgleichen können Copolymere, die sich aus Ethylen und Glycidylresten tragenden Monomeren ableiten, wie beispielsweise Glycidyl(meth)acrylat oder Glycidylallylether nach Hydrolyse mit Wasser, Alkoholen wie Methanol oder Glykol bzw. Aminen wie Ammoniak, Methylamin, Ethanolamin oder Diethanolamin erfindungsgemäß verwendet werden.

[0036] Weiterhin läßt sich die Schmierwirkung von Ölen in erfindungsgemäßer Weise dadurch verbessern, daß man ihnen Ethylencopolymere zusetzt, die oxalkylierte Säuregruppen enthalten. Dazu geeignete Ethylencopolymere sind beispielsweise solche mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid. Zur Herstellung eines die Schmierwirkung von Ölen verbessernden Additivs werden diese säuregruppenhaltigen Copolymere an den Säuregruppen mit C₁-C₁₀-Alkylenoxiden oxalkyliert. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Die Oxalkylierung erfolgt vorzugsweise mit einem Einsatz von 0,5 bis 10 mol, insbesondere 1 bis 5 mol und speziell 1 bis 2 mol Alkylenoxid pro mol Säuregruppe.

[0037] Die erfindungsgemäßen Mischungen von Copolymerisaten werden Mineralölen oder Mineralöldestillaten in Form von Lösungen oder Dispersionen die 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 - 80 Gew.-%, der Mischungen enthalten, zugesetzt. Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie Solvent Naphtha, ®Shellsol AB, ®Solvesso 150, ®Solvesso 200, ®Exxsol-, ®ISOPAR- und Shellsol D-Typen sowie Alkohole, Ether und/oder Ester. Durch die Mischungen in ihren Schmiereigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% Copolymerisate, bezogen auf das Destillat.

[0038] Die Komponenten A und B können den zu additivierenden Ölen dabei als Mischung oder auch getrennt voneinander zugesetzt werden.

[0039] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Mischungen von Copolymerisaten auch zusammen mit weiteren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließeigenschaften und/oder Schmierwirkung von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind Kammpolymere sowie öllösliche Amphiphile.

[0040] In einer Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Mischungen von Copolymerisaten zusammen mit Kammpolymeren verwendet. Hierunter versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymere, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-like Polymers-Structure and Properties; N.A. Platé and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z.B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP 0 153 176 A1), Copolymere aus einem C₆- bis C₂₄-α-Olefin und einem N-C₆- bis C₂₂-Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP 0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α-Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

[0041] Beispielsweise können Kammpolymere durch die Formel

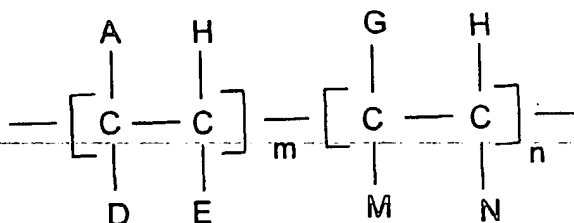


Tabelle 1

Charakterisierung der eingesetzten Additive A				
Beispiel Nr.	Vinylester	OH-Monomer	V ₁₄₀ [mPas]	OH-Zahl
A1	22 % Vinylacetat	10 % HEMA	97	43
A2	22 % Vinylacetat	6 % HEMA	77	28
A3	28 % Vinylacetat	8 % HEMA	171	38
A4	25 % Vinylacetat	5 % DMVC	101	24
A5	28 % VeoVa 10	9 % HEMA	96	37
HEMA = Hydroxyethylmethacrylat DMVC = Dimethylvinylcarbinol VEOVA 10 = Neodecansäurevinylester				

Tabelle 2

Charakterisierung der eingesetzten Additive B		
Beispiel Nr.	Vinylester	V ₁₄₀ [mPas]
B1	32 % Vinylacetat	140
B2	31 % Vinylacetat + 8 % Neodecansäurevinylester	125
B3	30 % Vinylacetat + 3 % 4-Methylpenten-1	179
B4	Mischung aus gleichen Teilen B1 und B2	130

Tabelle 3

Charakterisierung der Testöle:				
Die Bestimmung der Siedekennndaten erfolgt gemäß ASTM D-86, die Bestimmung des CFPP-Werts gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.				
	Testöl 1	Testöl 2	Testöl 3	Testöl 4
Siedebeginn [°C]	198	182	163	165
20 % [°C]	246	202	201	209
30 % [°C]	260	208	227	233
90 % [°C]	339	286	305	335
95 % [°C]	355	302	320	355
Cloud Point [°C]	-5	-29	1	-9,2
CFPP [°C]	-7	-32	-2	-11
S-Gehalt [ppm]	26	3	326	330
Dichte [g/cm ³]	0,832	0,819	0,841	0,851
Wear Scar [µm]	564	609	571	598

Tabelle 6

Wear Scar in Testöl 3				
Dosierate A2	Dosierate B2	Wear Scar	Film	Friction
200 ppm	-	320	83 %	0,15
200 ppm	-	268	93 %	0,15
-	200 ppm	565	31 %	0,22
-	300 ppm	550	30 %	0,23
150 ppm	150 ppm	259	94 %	0,13
100 ppm	100 ppm	298	82 %	0,14
100 ppm	200 ppm	272	93 %	0,13
67 ppm	133 ppm	304	80 %	0,14
60 ppm	240 ppm	288	83 %	0,14

Tabelle 7

Wear Scar in Testöl 4				
Dosierate A2	Dosierate B4	Wear Scar	Film	Friction
-	400 ppm	470	48 %	0,16
400 ppm	-	310	89 %	0,16
100 ppm	300 ppm	278	92 %	0,15
200 ppm	200 ppm	265	93 %	0,15
100 ppm	200 ppm	305	82 %	0,17

Liste der verwendeten Handelsbezeichnungen

Solvent Naphtha	aromatische Lösemittelgemische mit Siedebereich 180 bis 210°C
®Shellsol AB	
®Solvesso 150	
®Solvesso 200	aromatisches Lösemittelgemisch mit Siedebereich 230 bis 287°C
®Exxsol	Dearomatisierte Lösemittel in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise ®Exxsol D60: 187 bis 215°C
®ISOPAR (Exxon)	isoparaffinische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise ®ISO-PAR L: 190 bis 210°C
®Shellsol D	hauptsächlich aliphatische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen

Patentansprüche

1. Mischungen, enthaltend

10. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere B) Struktureinheiten enthalten, die sich von Verbindungen der Formel (5) ableiten



5

worin R^2 Wasserstoff oder Methyl und R^3 C_1 - C_{30} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_{16} -Alkyl, speziell C_1 - C_{12} -Alkyl bedeutet. Geeignete Acrylester umfassen Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

10

11. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere B) Struktureinheiten enthalten, die sich von Verbindungen der Formel (6) ableiten



15

12. Brennstofföle, enthaltend Mitteldestillate mit maximal 0,5 Gew.-% Schwefel und eine Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11.

20

13. Verfahren zur Herstellung von Mineralölen und Mineralöldestillaten mit verbesserter Schmierwirkung, dadurch gekennzeichnet, daß man den Ölen eine Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zusetzt.

25

30

35

40

45

50

55

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 9843

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 10-09-1999.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-09-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4906682 A	06-03-1990	DE 3613247 A	22-10-1987
		AU 587323 B	10-08-1989
		AU 7170687 A	22-10-1987
		BE 906158 A	16-04-1987
		CA 1286432 A	16-07-1991
		FR 2603591 A	11-03-1988
		GB 2189251 A, B	21-10-1987
		IT 1208394 B	12-06-1989
		JP 2092744 C	18-09-1996
		JP 8009665 B	31-01-1996
		JP 62252431 A	04-11-1987
		NL 8700919 A	16-11-1987
		NO 177754 B	07-08-1995
		SU 1690546 A	07-11-1991
JP 61031445 A	13-02-1986	JP 1876656 C	07-10-1994
		JP 6000873 B	05-01-1994
US 4015063 A	29-03-1977	US 3915668 A	28-10-1975
WO 9533805 A	14-12-1995	AT 177139 T	15-03-1999
		AU 689274 B	26-03-1998
		AU 2790695 A	04-01-1996
		AU 6352898 A	11-06-1998
		CA 2192387 A	14-12-1995
		CN 1150446 A	21-05-1997
		DE 69508079 D	08-04-1999
		DE 69508079 T	19-08-1999
		EP 0764198 A	26-03-1997
		EP 0921183 A	09-06-1999
		EP 0899323 A	03-03-1999
		FI 964881 A	05-12-1996
		JP 10501015 T	27-01-1998
		NO 965221 A	06-12-1996
		US 5772705 A	30-06-1998
		ZA 9504657 A	13-05-1996

EPO FORM P0481